

10/501864 #2  
PCT/JP 03/00490  
21.01.03  
Rec'd PCT/PTO 20 JUL 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

RECEIVED	
07 FEB 2003	
WIPO	PCT

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2002年 1月21日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2002-010932

[ ST.10/C ]:

[ JP 2002-010932 ]

出 願 人  
Applicant(s):

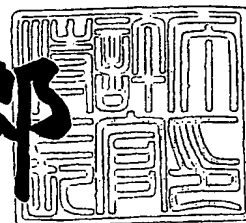
昭和電工株式会社

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2002年12月 6日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2002-3096546

【書類名】 特許願

【整理番号】 11H130410

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/004

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番2号 昭和電工株式会社  
社 総合研究所 川崎研究室内

【氏名】 田村 堅志

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番2号 昭和電工株式会社  
社 総合研究所 川崎研究室内

【氏名】 宮島 芳生

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番2号 昭和電工株式会社  
社 総合研究所 川崎研究室内

【氏名】 平田 元之

【特許出願人】

【識別番号】 000002004

【住所又は居所】 東京都港区芝大門一丁目13番9号

【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

【代表者】 大橋 光夫

【代理人】

【識別番号】 100118740

【住所又は居所】 東京都港区芝大門一丁目13番9号

【弁理士】

【氏名又は名称】 柿沼 伸司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010227

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1 .

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0102656

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リン含有ウレタン（メタ）アクリレート化合物および感光性組成物

【特許請求の範囲】

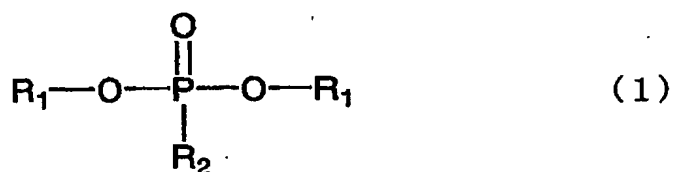
【請求項1】 リン原子を有するリン含有ポリオール（A1）を含むポリオール化合物（A）、2官能以上のポリイソシアネート（B）およびヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレート（C）を反応させて得られるリン含有ウレタン（メタ）アクリレート化合物。

【請求項2】 ポリオール化合物（A）がリン原子を有するリン含有ポリオール（A1）であることを特徴とする請求項1に記載のリン含有ウレタン（メタ）アクリレート化合物。

【請求項3】 ポリオール化合物（A）がリン原子を有するリン含有ポリオール（A1）およびリン原子を有さないリン不含ポリオール（A2）であることを特徴とする請求項1に記載のリン含有ウレタン（メタ）アクリレート化合物。

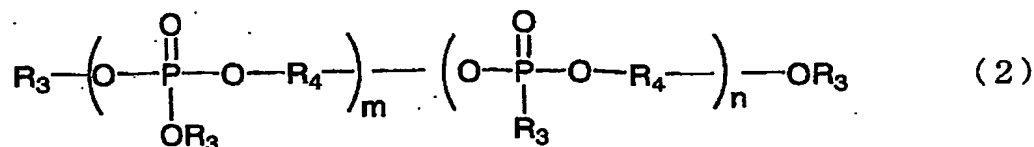
【請求項4】 リン含有ポリオール（A1）の少なくとも一種が、下記一般式（1）または（2）で表されるリン系ポリオールであることを特徴とする請求項1～3のいずれか一つに記載のリン含有ウレタン（メタ）アクリレート化合物。

【化1】



（式（1）中、各 $\text{R}_1$ はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～18のアルキル基または炭素数6～20のアリール基であり、 $\text{R}_2$ はポリヒドロキシアルキル、ポリヒドロキシアリール、ポリヒドロキシアルキルアミノアルキル、ポリヒドロキシアリールアミノアルキル、ポリヒドロキシアルキルアミノアリールおよびポリヒドロキシアリールアミノアリールからなる群から選ばれた基である。）

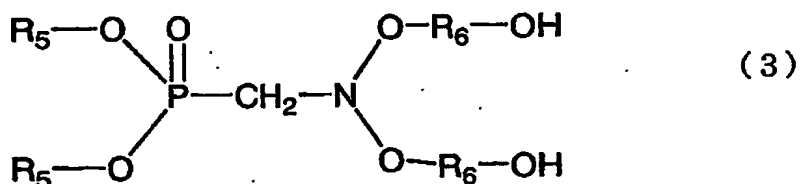
## 【化 2】



(式(2)中、各 $R_3$ はそれぞれ独立に炭素数1～18のアルキル、炭素数6～20のアリール、ポリ(アルキレンオキシド)ポリヒドロキシアルキル、ポリヒドロキシアリール、ポリヒドロキシアルキルアミノアルキル、ポリヒドロキシアリールアミノアルキル、ポリヒドロキシアルキルアミノアリールおよびポリヒドロキシアリールアミノアリールからなる群から選ばれた基である。ただし、各 $R_3$ の少なくとも一つはポリヒドロキシ基を有する。各 $R_4$ はそれぞれ独立に炭素数1～18のアルキレンおよび炭素数6～20のアリーレンからなる群から選ばれた基である。 $m$ および $n$ は、少なくともいずれか一方が1以上であることを条件として、それぞれ独立に0～1000の整数である。)

【請求項5】 リン含有ポリオール(A1)の少なくとも一種が、下記一般式(3)で表されるアミノホスホネートポリオールであることを特徴とする請求項1～3のいずれか一つに記載のリン含有ウレタン(メタ)アクリレート化合物。

## 【化 3】

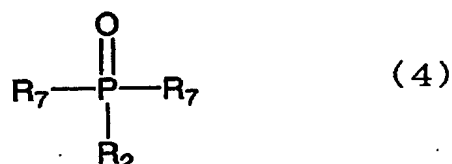


(式(3)中、各 $R_5$ は、それぞれ独立して炭素数1～18のアルキル基、炭素数6～20の、アリール基、アルキルアリール基またはアリールアルキル基を表し、これらは基中にエーテル結合またはエステル結合を有することができ、また水酸基を含有していてもよい。各 $R_6$ は、それぞれ独立して炭素数1～18のアルキレン基を表し、これらは基中にエーテル結合またはエステル結合を有することができ、また水酸基を含有していてもよい。)

【請求項6】 リン含有ポリオール(A1)の少なくとも一種が、下記一般

式(4)で表されるホスフィン化合物であることを特徴とする、請求項1～3のいずれか一つに記載のリン含有ウレタン(メタ)アクリレート化合物。

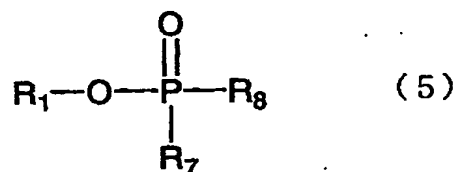
【化4】



(式(1)中、 $\text{R}_2$ はポリヒドロキシアルキル、ポリヒドロキシアリール、ポリヒドロキシアルキルアミノアルキル、ポリヒドロキシアリールアミノアルキル、ポリヒドロキシアルキルアミノアリールおよびポリヒドロキシアリールアミノアリールからなる群から選ばれた基であり、各 $\text{R}_7$ はそれぞれ独立に炭素数1～18のアルキル基または炭素数6～20のアリール基である。)

【請求項7】 リン含有ポリオール(A1)の少なくとも一種が、下記一般式(5)で表されるホスフィン酸化合物であることを特徴とする、請求項1～3のいずれか一つに記載のリン含有ウレタン(メタ)アクリレート化合物。

【化5】



(式(5)中、 $\text{R}_1$ は水素原子、炭素数1～18のアルキル基または炭素数6～20のアリール基であり、 $\text{R}_7$ は炭素数1～18のアルキル基または炭素数6～20のアリール基であり、 $\text{R}_8$ はポリヒドロキシアルキル、ポリヒドロキシアリール、ポリヒドロキシアルキルアミノアルキル、ポリヒドロキシアリールアミノアルキル、ポリヒドロキシアルキルアミノアリールおよびポリヒドロキシアリールアミノアリール、ポリヒドロキシアルキルオキシカルボニルアルキル、ポリヒドロキシアルキルオキシカルボニルアリール、ポリヒドロキシアリールオキシカルボニルアルキル、ポリヒドロキシアリールオキシカルボニルアリールからなる群から選ばれた基である。)

【請求項8】 ポリオール化合物(A)中のリン含有ポリオール(A1)の

割合が、ポリオール化合物（A）全量に対し30～100質量%であることを特徴とする請求項1～7のいずれか一つに記載のリン含有ウレタン（メタ）アクリレート化合物。

【請求項9】 リン含有ポリオール（A1）中のリン含有量が5質量%以上であることを特徴とする請求項1～8のいずれか一つに記載のリン含有ウレタン（メタ）アクリレート化合物。

【請求項10】 ポリオール化合物（A）が、1個以上のカルボキシル基と2個以上のアルコール性ヒドロキシ基を有するカルボキシル基含有ポリオールを含むことを特徴とする請求項1～9のいずれか一つに記載のリン含有ウレタン（メタ）アクリレート化合物。

【請求項11】 カルボキシル基含有ポリオールが、ジメチロールプロピオン酸およびジメチロールブタン酸からなる群から選ばれる少なくとも一種の分岐または直鎖のジヒドロキシアリカノイックポリカルボン酸であることを特徴とする請求項10に記載のリン含有ウレタン（メタ）アクリレート化合物。

【請求項12】 ポリオール化合物（A）が、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリラクトン系ポリオール、およびポリカーボネートポリオールからなる群から選択される少なくとも一種を含むことを特徴とする請求項1～11のいずれか一つに記載のリン含有ウレタン（メタ）アクリレート化合物。

【請求項13】 ポリオール化合物（A）が、炭素数2～10のグリコールを含むことを特徴とする請求項1～12のいずれか一つに記載のリン含有ウレタン（メタ）アクリレート化合物。

【請求項14】 2官能以上のポリイソシアネート（B）が、2，4-トルエンジイソシアネート、2，6-トルエンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメチレンジイソシアネート、（o，m，またはp）-キシレンジイソシアネート、メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン-1，3-ジメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン-1，4-ジメチレンジイソシアネート、および1，5-ナフタレンジイソシアネート

トから選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項1～13のいずれか一つに記載のリン含有ウレタン（メタ）アクリレート化合物。

【請求項15】 ヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレート（C）が、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、前記各アクリレートのカプロラクトンまたは酸化アルキレン付加物、グリセリンモノ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、グリシジルメタクリレート-アクリル酸付加物、トリメチロールプロパンモノ（メタ）アクリレート、トリメチロールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパン-酸化アルキレン付加物-ジ（メタ）アクリレートから選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項1～14のいずれか一つに記載のリン含有ウレタン（メタ）アクリレート化合物。

【請求項16】 固形分酸価が5～150mg KOH/gであるであることを特徴とする請求項1～15のいずれか一つに記載のリン含有ウレタン（メタ）アクリレート化合物。

【請求項17】 数平均分子量が1000～40000であることを特徴とする請求項1～16のいずれか一つに記載のリン含有ウレタン（メタ）アクリレート化合物。

【請求項18】 リン含有ポリオール（A1）を含むポリオール化合物（A）と、2官能以上のポリイソシアネート（B）とを重付加反応させて得られる両末端にイソシアネート基を有するウレタンオリゴマーに、ヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレート（C）を付加重合させることを特徴とするリン含有ウレタン（メタ）アクリレート化合物の製造方法。

【請求項19】 ポリオール化合物（A）が、1個以上のカルボキシル基と2個以上のアルコール性ヒドロキシ基を有するカルボキシル基含有ポリオールを含むことを特徴とする請求項18に記載のリン含有ウレタン（メタ）アクリレート化合物の製造方法。



【請求項 2 0】 ポリオール化合物 (A) が、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、およびポリカーボネートポリオールからなる群から選択される少なくとも一種を含むことを特徴とする請求項 1 8 または 1 9 に記載のリン含有ウレタン (メタ) アクリレート化合物の製造方法。

【請求項 2 1】 請求項 1 ~ 1 7 のいずれか一つに記載のリン含有ウレタン (メタ) アクリレート化合物を含有する感光性組成物。

【請求項 2 2】 リン原子を有さないリン不含ポリオール (A 2)、2 官能以上のポリイシシアネート (B) およびヒドロキシ基を有する (メタ) アクリレート (C) を反応させて得られるリン不含ウレタン (メタ) アクリレート化合物を含むことを特徴とする請求項 2 1 に記載の感光性組成物。

【請求項 2 3】 光重合性モノマー、および/または光重合性オリゴマーを含むことを特徴とする請求項 2 1 または 2 2 に記載の感光性組成物。

【請求項 2 4】 光硬化成分 1 0 0 質量部に対し、0. 2 ~ 2 0 質量部の光重合開始剤を含有する請求項 2 1 ~ 2 3 のいずれか一つに記載の感光性組成物。

【請求項 2 5】 感光性組成物全量中、熱硬化性樹脂を 5 ~ 4 0 質量% 含むことを特徴とする請求項 2 1 ~ 2 4 のいずれか一つに記載の感光性組成物。

【請求項 2 6】 リン不含ウレタン (メタ) アクリレート化合物の割合が、ウレタン (メタ) アクリレート化合物全量に対し、0 ~ 7 0 質量% であることを特徴とする請求項 2 1 ~ 2 5 のいずれか一つに記載の感光性組成物。

【請求項 2 7】 感光性組成物全量中のリン含有ウレタン (メタ) アクリレート化合物の量が 1 0 ~ 9 0 質量% であることを特徴とする請求項 2 1 ~ 2 6 のいずれか一つに記載の感光性組成物。

【請求項 2 8】 請求項 2 1 ~ 2 7 のいずれか一つに記載の感光性組成物の硬化物。

【請求項 2 9】 請求項 1 ~ 1 7 のいずれか一つに記載のリン含有ウレタン (メタ) アクリレート化合物を含む組成物を使用したプリント配線板用カバーレイフィルム。

【請求項 3 0】 請求項 1 ~ 1 7 のいずれか一つに記載のリン含有ウレタン (メタ) アクリレート化合物を含む組成物を使用したプリント配線板用ソルダーレ

ジスト。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、各種インキ、塗料コーティング剤あるいは接着剤の中の硬化成分として用いられるウレタン（メタ）アクリレート化合物、およびその製造方法、並びにそれを含む感光性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

紫外線等の活性エネルギー線で硬化するオリゴマーとして、ウレタン（メタ）アクリレート化合物、エポキシ（メタ）アクリレートオリゴマー、ポリエステル（メタ）アクリレートオリゴマーが従来から知られている。中でもウレタン（メタ）アクリレート化合物は、硬化することにより、強靱で機械的強度が大きく、薬品にも強いポリマーを形成する。しかもその硬化ポリマーは、各種機材との密着性に優れ、加工性も良好である。そのためウレタン（メタ）アクリレート化合物は、活性なエネルギー線で硬化させるタイプの各種インキ、塗料コーティング剤あるいは接着剤中のベース剤として幅広く採用されている。

【0003】

特に、プリント配線板の製造分野におけるレジストやソルダレジスト、より具体的には、小型機器等に使用されるフィルム状のプリント配線基板（フレキシブルプリント配線板；略称FPC）の製造過程で用いられるソルダレジストなどに、ウレタン（メタ）アクリレート化合物を主成分とする感光性組成物が多く利用されている。すなわち、基板上に感光性組成物を印刷してカバーコートを形成したりフィルム状にして貼付するなどの方法によって、基板上に感光性組成物からなる被膜を形成した後、写真技術によって露光、現像、加熱すれば、微細パターンのカバーコートやカバーレイを容易に形成することができる。かかる感光性組成物を用いれば、従来のポリイミドフィルムを用いた場合と比べ、高価な金型が要らない、貼り合わせ作業に手間やコストをかける必要がない、また微細パターンの形成が容易であるといった利点を有する。

## 【0004】

このような感光性組成物は、用途に応じて様々な物性を満たすことが求められる。特に電子部品など用いられるときは、耐熱性、絶縁性、可撓性などに加え、難燃性が重要な物性として求められており、難燃性が低いと用途が限られることとなる。

## 【0005】

しかし、従来の感光性組成物では、十分に満足できる高い難燃性を備えるのは容易ではなかった。難燃性を付与する方法としては、従来より臭素化エポキシ樹脂などのハロゲン化物系難燃剤や、これに三酸化アンチモンなどの難燃助剤を組み合わせてなる難燃剤系を用いる方法があった（特開平9-325490号公報、特開平11-242331号公報等）。しかし、これらの難燃剤系は、高温環境における信頼性に劣る場合があった。さらに、臭素化エポキシ樹脂は、十分な難燃効果が得られる量を配合しようとする可撓性を損なうという問題があった。

近年、ダイオキシン問題から端を発し、デカブロムエーテルをはじめハロゲン化樹脂にも規制の動きがある。電子部品に使用される樹脂成形材料についても脱ハロゲン、脱アンチモン化の要求が出てきている。このような観点からも、従来型の難燃剤配合による難燃効果の向上には限界があった。

## 【0006】

また、難燃剤としてリン酸エステルを使用する方法も提案されている（特開平9-235449号公報、特開平10-306201号公報、特開平11-271967号公報等）が、リン酸エステルを組成物に配合するのみでは難燃効果が弱く、UL規格による難燃性の基準を十分に満たすことができない。

よって、脱ハロゲン、脱アンチモン化を達成でき、さらに高い難燃性を備えた感光性組成物の開発が望まれていた。

## 【0007】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、高い難燃性を有するウレタン（メタ）アクリレート化合物、および光感度、現像性、可撓性等の諸特性に加え、難燃性に優れた感光性組成物を提供

することを課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意検討した結果、硬化成分であるウレタン（メタ）アクリレート化合物としてリン原子を骨格に有するリン含有ウレタン（メタ）アクリレート化合物を用いることにより上記課題を解決できることを見だし、本発明を完成した。すなわち、本発明は、以下の〔1〕～〔29〕に示されるリン含有ウレタン（メタ）アクリレート化合物および感光性組成物に関する。

【0009】

〔1〕 リン原子を有するリン含有ポリオール（A1）を含むポリオール化合物（A）、2官能以上のポリイソシアネート（B）およびヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレート（C）を反応させて得られるリン含有ウレタン（メタ）アクリレート化合物。

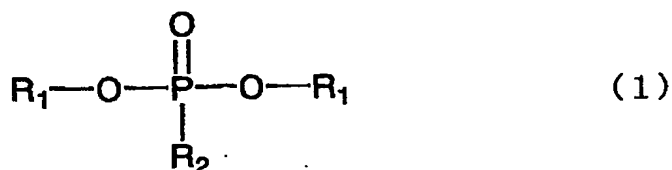
〔2〕 ポリオール化合物（A）がリン原子を有するリン含有ポリオール（A1）であることを特徴とする〔1〕に記載のリン含有ウレタン（メタ）アクリレート化合物。

〔3〕 ポリオール化合物（A）がリン原子を有するリン含有ポリオール（A1）およびリン原子を有さないリン不含ポリオール（A2）であることを特徴とする〔1〕に記載のリン含有ウレタン（メタ）アクリレート化合物。

【0010】

〔4〕 リン含有ポリオール（A1）の少なくとも一種が、下記一般式（1）または（2）で表されるリン系ポリオールであることを特徴とする〔1〕～〔3〕のいずれか一つに記載のリン含有ウレタン（メタ）アクリレート化合物。

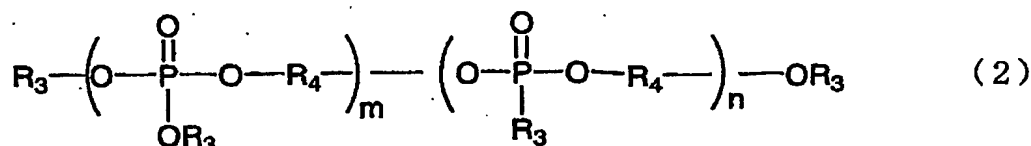
【化6】



（式（1）中、各R<sub>1</sub>はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～18のアルキル基

または炭素数6～20のアリール基であり、 $R_2$ はポリヒドロキシアルキル、ポリヒドロキシアリール、ポリヒドロキシアルキルアミノアルキル、ポリヒドロキシアリールアミノアルキル、ポリヒドロキシアルキルアミノアリールおよびポリヒドロキシアリールアミノアリールからなる群から選ばれた基である。)

【化7】

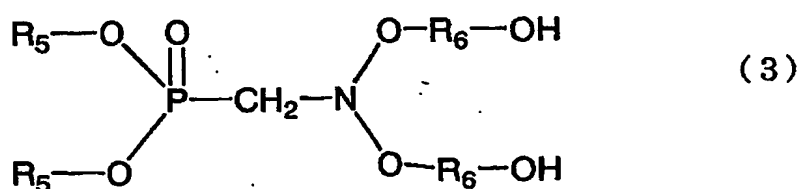


(式(2)中、各 $R_3$ はそれぞれ独立に炭素数1～18のアルキル、炭素数6～20のアリール、ポリ(アルキレンオキシド)ポリヒドロキシアルキル、ポリヒドロキシアリール、ポリヒドロキシアルキルアミノアルキル、ポリヒドロキシアリールアミノアルキル、ポリヒドロキシアルキルアミノアリールおよびポリヒドロキシアリールアミノアリールからなる群から選ばれた基である。ただし、各 $R_3$ の少なくとも一つはポリヒドロキシ基を有する。各 $R_4$ はそれぞれ独立に炭素数1～18のアルキレンおよび炭素数6～20のアリーレンからなる群から選ばれた基である。 $m$ および $n$ は、少なくともいずれか一方が1以上であることを条件として、それぞれ独立に0～1000の整数である。)

【0011】

【5】 リン含有ポリオール(A1)の少なくとも一種が、下記一般式(3)で表されるアミノホスホネートポリオールであることを特徴とする【1】～【3】のいずれか一つに記載のリン含有ウレタン(メタ)アクリレート化合物。

【化8】



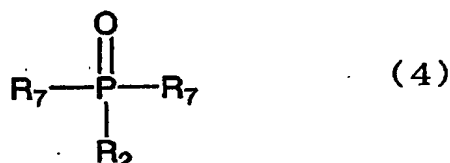
(式(3)中、各 $R_5$ は、それぞれ独立して炭素数1～18のアルキル基、炭素数6～20の、アリール基、アルキルアリール基またはアリールアルキル基を表し、これらは基中にエーテル結合またはエステル結合を有することができ、また

水酸基を含有していてもよい。各 $R_6$ は、それぞれ独立して炭素数1～18のアルキレン基を表し、これらは基中にエーテル結合またはエステル結合を有することができ、また水酸基を含有していてもよい。）

【0012】

〔6〕 リン含有ポリオール（A1）の少なくとも一種が、下記一般式（4）で表されるホスフィン化合物であることを特徴とする、〔1〕～〔3〕のいずれかに記載のリン含有ウレタン（メタ）アクリレート化合物。

【化9】

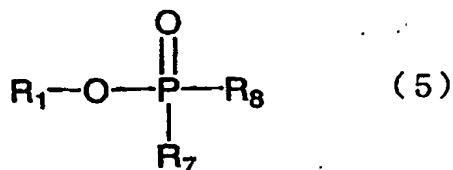


（式（1）中、 $R_2$ はポリヒドロキシアルキル、ポリヒドロキシアリール、ポリヒドロキシアルキルアミノアルキル、ポリヒドロキシアリールアミノアルキル、ポリヒドロキシアルキルアミノアリールおよびポリヒドロキシアリールアミノアリールからなる群から選ばれた基であり、各 $R_7$ はそれぞれ独立に炭素数1～18のアルキル基または炭素数6～20のアリール基である。）

【0013】

〔7〕 リン含有ポリオール（A1）の少なくとも一種が、下記一般式（5）で表されるホスフィン酸化合物であることを特徴とする〔1〕～〔3〕のいずれかに記載のリン含有ウレタン（メタ）アクリレート化合物。

【化10】



（式（5）中、 $R_1$ は水素原子、炭素数1～18のアルキル基または炭素数6～20のアリール基であり、 $R_7$ は炭素数1～18のアルキル基または炭素数6～20のアリール基であり、 $R_8$ はポリヒドロキシアルキル、ポリヒドロキシアリール、ポリヒドロキシアルキルアミノアルキル、ポリヒドロキシアリールアミノ

アルキル、ポリヒドロキシアルキルアミノアリアルおよびポリヒドロキシアリアルアミノアリアル、ポリヒドロキシアルキルオキシカルボニルアルキル、ポリヒドロキシアルキルオキシカルボニルアリアル、ポリヒドロキシアリアルオキシカルボニルアルキル、ポリヒドロキシアリアルオキシカルボニルアリアルからなる群から選ばれた基である。)

## 【0014】

[8] ポリオール化合物(A) (リン含有ポリオール(A1) およびリン不含ポリオール(A2) の総和とする。) 中のリン含有ポリオール(A1) の割合が、ポリオール化合物(A) 全量に対し30~100質量%であることを特徴とする[1]~[7] のいずれか一つに記載のリン含有ウレタン(メタ) アクリレート化合物。

[9] リン含有ポリオール(A1) 中のリン含有量が5質量%以上であることを特徴とする[1]~[8] のいずれか一つに記載のリン含有ウレタン(メタ) アクリレート化合物。

[10] ポリオール化合物(A) が、1個以上のカルボキシル基と2個以上のアルコール性ヒドロキシ基を有するカルボキシル基含有ポリオールを含むことを特徴とする[1]~[9] のいずれか一つに記載のリン含有ウレタン(メタ) アクリレート化合物。

## 【0015】

[11] カルボキシル基含有ポリオールが、ジメチロールプロピオン酸およびジメチロールブタン酸からなる群から選ばれる少なくとも一種の分岐または直鎖のジヒドロキシアルカノイックポリカルボン酸であることを特徴とする[10] に記載のリン含有ウレタン(メタ) アクリレート化合物。

[12] ポリオール化合物(A) が、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリラクトン系ポリオール、およびポリカーボネートポリオールからなる群から選択される少なくとも一種を含むことを特徴とする[1]~[11] のいずれか一つに記載のリン含有ウレタン(メタ) アクリレート化合物。

[13] ポリオール化合物(A) が、炭素数2~10のグリコールを含むことを特徴とする[1]~[12] のいずれか一つに記載のリン含有ウレタン(メタ)

) アクリレート化合物。

【0016】

〔14〕 2官能以上のポリイソシアネート (B) が、2, 4-トルエンジイソシアネート、2, 6-トルエンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメチレンジイソシアネート、(o, m, または p)-キシレンジイソシアネート、メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン-1, 3-ジメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン-1, 4-ジメチレンジイソシアネート、および1, 5-ナフタレンジイソシアネートから選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする〔1〕～〔13〕のいずれか一つに記載のリン含有ウレタン (メタ) アクリレート化合物。

【0017】

〔15〕 ヒドロキシ基を有する (メタ) アクリレート (C) が、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、前記各アクリレートのカプロラクトンまたは酸化アルキレン付加物、グリセリンモノ (メタ) アクリレート、グリセリンジ (メタ) アクリレート、グリシジルメタクリレート-アクリル酸付加物、トリメチロールプロパンモノ (メタ) アクリレート、トリメチロールジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパン-酸化アルキレン付加物-ジ (メタ) アクリレートから選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする〔1〕～〔14〕のいずれか一つに記載のリン含有ウレタン (メタ) アクリレート化合物。

【0018】

〔16〕 固形分酸価が5～150 mg KOH/gであるであることを特徴とする〔1〕～〔15〕のいずれか一つに記載のリン含有ウレタン (メタ) アクリレート化合物。

〔17〕 数平均分子量が1000～40000であることを特徴とする〔1〕～〔16〕のいずれか一つに記載のリン含有ウレタン (メタ) アクリレート化合物。



物。

【0019】

〔18〕 リン含有ポリオール（A1）を含むポリオール化合物（A）と、2官能以上のポリイソシアネート（B）とを重付加反応させて得られる両末端にイソシアネート基を有するウレタンオリゴマーに、ヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレート（C）を付加重合させることを特徴とするリン含有ウレタン（メタ）アクリレート化合物の製造方法。

〔19〕 ポリオール化合物（A）が、1個以上のカルボキシル基と2個以上のアルコール性ヒドロキシ基を有するカルボキシル基含有ポリオールを含むことを特徴とする〔18〕に記載のリン含有ウレタン（メタ）アクリレート化合物の製造方法。

〔20〕 ポリオール化合物（A）が、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、およびポリカーボネートポリオールからなる群から選択される少なくとも一種を含むことを特徴とする〔18〕または〔19〕に記載のリン含有ウレタン（メタ）アクリレート化合物の製造方法。

【0020】

〔21〕 〔1〕～〔17〕のいずれか一つに記載のリン含有ウレタン（メタ）アクリレート化合物を含有する感光性組成物。

〔22〕 リン原子を有さないリン不含ポリオール（A2）、2官能以上のポリイソシアネート（B）およびヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレート（C）を反応させて得られるリン不含ウレタン（メタ）アクリレート化合物を含むことを特徴とする〔21〕に記載の感光性組成物。

〔23〕 光重合性モノマー、および／または光重合性オリゴマーを含むことを特徴とする〔21〕または〔22〕に記載の感光性組成物。

【0021】

〔24〕 光硬化成分100質量部に対し、0.2～20質量部の光重合開始剤を含有する〔21〕～〔23〕のいずれか一つに記載の感光性組成物。

〔25〕 感光性組成物全量中、熱硬化性樹脂を5～40質量%含むことを特徴とする〔21〕～〔24〕のいずれか一つに記載の感光性組成物。

〔26〕 リン不含ウレタン（メタ）アクリレート化合物の割合が、ウレタン（メタ）アクリレート化合物全量に対し、0～70質量％であることを特徴とする〔21〕～〔25〕のいずれか一つに記載の感光性組成物。

〔27〕 感光性組成物全量中のリン含有ウレタン（メタ）アクリレート化合物の量が10～90質量％であることを特徴とする〔21〕～〔26〕のいずれか一つに記載の感光性組成物。

【0022】

〔28〕 〔21〕～〔27〕のいずれか一つに記載の感光性組成物の硬化物。

〔29〕 〔1〕～〔17〕のいずれか一つに記載のリン含有ウレタン（メタ）アクリレート化合物を含む組成物を使用したプリント配線板用カバーレイフィルム。

〔30〕 〔1〕～〔17〕のいずれか一つに記載のリン含有ウレタン（メタ）アクリレート化合物を含む組成物を使用したプリント配線板用ソルダーレジスト

【0023】

#### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

#### I. リン含有ウレタン（メタ）アクリレート化合物

本発明のウレタン（メタ）アクリレート化合物は実質的に、ヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレート由来の単位と、ポリオール由来の単位と、ポリイソシアナート由来の単位とを構成単位として含む化合物である。より詳しくは、両末端がヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレート由来の単位からなり、該両末端の間はウレタン結合により連結されたポリオール由来の単位とポリイソシアナート由来の単位とからなる繰り返し単位により構成される。本発明のリン含有ウレタン（メタ）アクリレート化合物は、上記ポリオール由来の単位の中に、リン原子が含まれているものである。

【0024】

すなわち、本発明のリン含有ウレタン（メタ）アクリレート化合物は、リン原子を骨格中に有するリン含有ポリオールの少なくとも一種を含むリン含有ポリオ

ール (A1)、2官能以上のポリイシシアネート (B)、ヒドロキシ基を有する (メタ) アクリレート (C) および必要に応じてリン原子を有さないリン不含ポリオール (A2) を反応させて得られるものである。なお、リン含有ポリオール (A1) とリン不含ポリオール (A2) をあわせてポリオール化合物 (A) とする。

【0025】

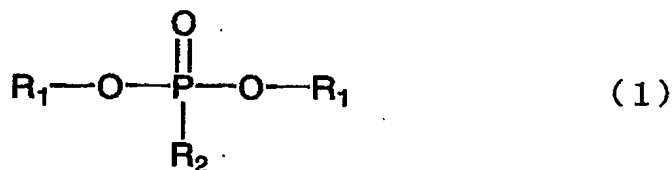
(1) -1 リン含有ポリオール (A1)

本発明で用いられるリン含有ポリオール (A1) は、リン原子を骨格に有するポリオールである。

かかるリン含有ポリオール (A1) としては、下記の一般式 (1) または (2) で表されるリン系ポリオール、一般式 (3) で表されるアミノホスホネート、一般式 (4) で表されるホスフィン化合物、一般式 (5) で表されるホスフィン酸化合物、一般式 (6) で表されるホスファゼン化合物等が挙げられる。

【0026】

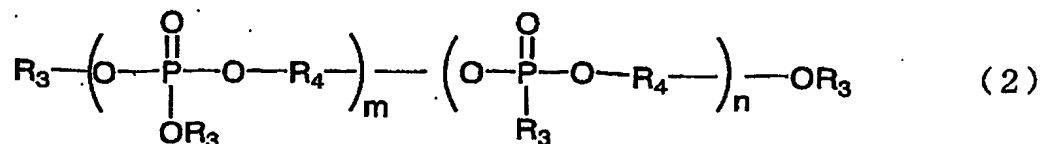
【化11】



(式 (1) 中、各  $\text{R}_1$  はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1~18 のアルキル基または炭素数 6~20 のアリール基であり、 $\text{R}_2$  はポリヒドロキシアルキル、ポリヒドロキシアリール、ポリヒドロキシアルキルアミノアルキル、ポリヒドロキシアリールアミノアルキル、ポリヒドロキシアルキルアミノアリールおよびポリヒドロキシアリールアミノアリールからなる群から選ばれた基である。)

【0027】

【化12】

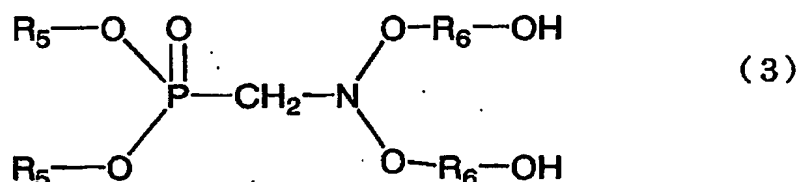


(式(2)中、各 $R_3$ はそれぞれ独立に炭素数1~18のアルキル、炭素数6~20のアリール、ポリ(アルキレンオキシド)ポリヒドロキシアルキル、ポリヒドロキシアリール、ポリヒドロキシアルキルアミノアルキル、ポリヒドロキシアリールアミノアルキル、ポリヒドロキシアルキルアミノアリールおよびポリヒドロキシアリールアミノアリールからなる群から選ばれた基である。ただし、各 $R_3$ の少なくとも一つはポリヒドロキシ基を有する。各 $R_4$ はそれぞれ独立に炭素数1~18のアルキレンおよび炭素数6~20のアリーレンからなる群から選ばれた基である。mおよびnは、少なくともいずれか一方が1以上であることを条件として、それぞれ独立に0~1000の整数である。)

(2) 式において  $m$  および  $n$  は少なくともいずれか一方が 1 以上であることを条件として、それぞれ独立に 0 ～ 1000 の整数であり、好ましくは 10 ～ 200、さらに好ましくは 10 ～ 100 である。また、 $m$  および  $n$  で区分される構成単位はその結合形式はブロック、ランダム、交互などどのようなものであってもよい。

【0 0 2 8】

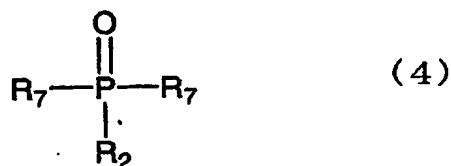
【化 1 3】



(式(3)中、各 $R_5$ は、それぞれ独立して炭素数1～18のアルキル基、炭素数6～20の、アリール基、アルキルアリール基またはアリールアルキル基を表し、これらは基中にエーテル結合またはエステル結合を有することができ、また水酸基を含有していてもよい。各 $R_6$ は、それぞれ独立して炭素数1～18のアルキレン基を表し、これらは基中にエーテル結合またはエステル結合を有することができ、また水酸基を含有していてもよい。)

【0029】

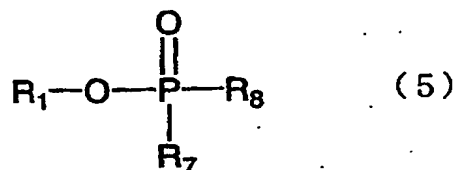
【化 14】



(式(1)中、 $\text{R}_2$ はポリヒドロキシアルキル、ポリヒドロキシアリール、ポリヒドロキシアルキルアミノアルキル、ポリヒドロキシアリールアミノアルキル、ポリヒドロキシアルキルアミノアリールおよびポリヒドロキシアリールアミノアリールからなる群から選ばれた基であり、各 $\text{R}_7$ はそれぞれ独立に炭素数1～18のアルキル基または炭素数6～20のアリール基である。)

【0030】

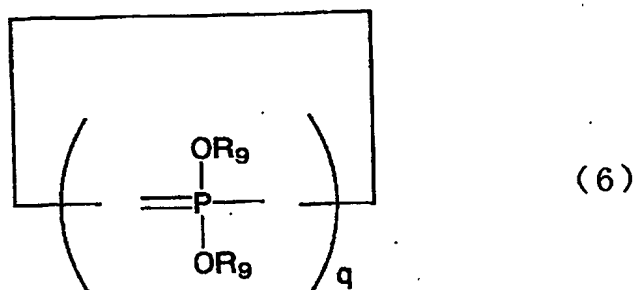
【化 15】



(式(5)中、 $\text{R}_1$ は水素原子、炭素数1～18のアルキル基または炭素数6～20のアリール基であり、 $\text{R}_7$ は炭素数1～18のアルキル基または炭素数6～20のアリール基であり、 $\text{R}_8$ はポリヒドロキシアルキル、ポリヒドロキシアリール、ポリヒドロキシアルキルアミノアルキル、ポリヒドロキシアリールアミノアルキル、ポリヒドロキシアルキルアミノアリールおよびポリヒドロキシアリールアミノアリール、ポリヒドロキシアルキルオキシカルボニルアルキル、ポリヒドロキシアルキルオキシカルボニルアリール、ポリヒドロキシアリールオキシカルボニルアルキル、ポリヒドロキシアリールオキシカルボニルアリールからなる群から選ばれた基である。)

【0031】

【化 16】



(式(6)中、各 $R_g$ それぞれ独立に炭素数1～18のアルキルまたはアリー  
ルを表す。 $q$ は3～5の整数を表す。

【0032】

一般式(1)～(6)において、アルキルは、好ましくは炭素数1～18の直鎖または分岐状の脂肪族基である。具体的にはメチル、エチル、 $n$ -プロピル、イソプロピル、 $n$ -ブチル、 $sec$ -ブチル、イソブチル、 $tert$ -ブチル、ペンチル、イソペンチル、 $tert$ -ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、2-エチルヘキシル、 $tert$ -オクチル、ノニル、イソノニル、 $tert$ -ノニル、デシル、イソデシル、ドデシル、トリデシル、イソトリデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシルなどの直鎖または分岐のアルキル基があげられる。

【0033】

アルキレンは、好ましくは炭素数1～18、より好ましくは2～6の直鎖または分岐状の脂肪族残基であり、具体的にはメチレン、エチレン、 $n$ -または $iso$ -プロピレン、 $n$ -、 $sec$ -、 $iso$ -または $tert$ -ブチレン等が挙げられる。

【0034】

アリールは、好ましくは炭素数6～20の芳香環を含む基であり、具体的にはフェニル、ナフチル、アントラセニル、ビフェニル、キノリル等を含む。芳香環は未置換であってもアルキル基等で置換されていてもよい。アリーレンは、好ましくは炭素数6～20の芳香環を含む芳香族残基であり、具体的にはフェニレン、ナフチレン、アントラセニレン、ビフェニレン、キノリレン等を含む。芳香環は未置換であってもアルキル基等で置換されていてもよい。

ポリ（アルキレンオキシド）は、アルキル基と酸素原子が交互にくる系列を意味し、その例としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、およびポリブチレンオキシドが挙げられる。

## 【0035】

ポリヒドロキシアルキルは、2以上のヒドロキシ（ $-OH$ ）基を有するアルキル基を意味する。ポリヒドロキシアリールは、2以上のヒドロキシ官能基を有するアリール基を意味する。ポリヒドロキシアルキルアミノアルキルは、アミノ基が結合したアルキル基を意味し、このアミノ基はヒドロキシ基を有するアルキル基で置換されているものであり、ヒドロキシ基は2以上を有する。ポリヒドロキシアリールアミノアルキルは、アミノ基が結合したアリール基を意味し、このアミノ基はヒドロキシ基を有するアルキル基で置換されているものであり、ヒドロキシ基は2以上を有する。ポリヒドロキシアリールアミノアリールは、アミノ基が結合したアリール基を意味し、このアミノ基はヒドロキシを有するアリール基で置換されており、ヒドロキシ基は2以上を有するものである。

## 【0036】

なお、式（3）中の $R_5$ で表されるアルキル基としては、上述した炭素数1～18のアルキル基に加え、エイコシル、ドコシル、テトラコシル、トリアコンチルなどの直鎖または分岐のアルキル基があげられる。また、アリールアルキル基としては、例えば、ベンジル、 $\alpha$ -メチルベンジル、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジルなどの基があげられ、アルキルアリール基としては、例えば、上記例示されたアルキル基によって置換されたアリール基などがあげられる。

## 【0037】

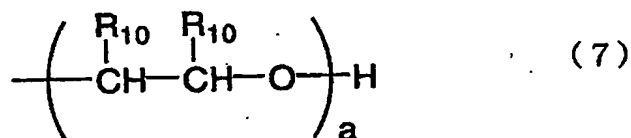
上記一般式（1）で表されるリン系ポリオール的好適な例としては、アクゾケミカル社から「FYROL（登録商標）6」として市販されているジエチル-N, N-ビス（2-ヒドロキシエチル）アミノメチルホスホネートなどが挙げられる。

## 【0038】

上記一般式（2）で表されるリン系ポリオール的好ましい構造としては、各 $R_3$ それぞれ独立に、以下の一般式

【0039】

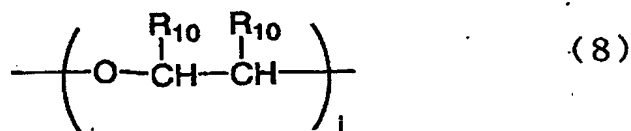
【化17】



(式中、各  $R_{10}$  はそれぞれ独立に水素原子または炭素数 1～6 のアルキル基である。  $a$  は 0～4 の平均鎖長を示す。)

で表されるヒドロキシル含有基であり、各  $R_3$  がそれぞれ独立に炭素数 1～12、より好ましくは炭素数 1～5 のアルキル、アリールまたはアルキルアリール基であり、各  $R_4$  は、以下の一般式 (8)

【化18】



(式中、各  $R_{10}$  はそれぞれ独立に水素原子または炭素数 1～6 のアルキル基である。  $i$  は 0～4 の平均鎖長を示す。)

で表される基である。

【0040】

また、その好適な例としては、アクゾケミカル社の商品名「FYROL (登録商標) 51」、クラリアントジャパン株式会社の商品名「EXOLIT OP 550」等として市販されている水溶性のヒドロキシ基含有オリゴマー性のリン系ポリオールが挙げられる。この物質は、例えば、ジメチルメチルホスホネート、五酸化リン、エチレンオキシドおよび水の 2 : 2 : 8 : 1 のモル比の反応生成物から製造し得る。

【0041】

上記一般式 (3) で表されるアミノホスホネートポリオールの具体例としては、ジイソプロピルーN, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) アミノメチルホスホネート、ジイソブチルーN, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) アミノメチルホスホネート、ジオクチルーN, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) アミノメチル



ホスホネート、ジオクタデシル-N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノメチルホスホネート、ジエチル-N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノメチルホスホネート、ジエチル-N, N-ビス[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]アミノメチルホスホネート、ジエチル-N, N-ビス[ω-(2-ヒドロキシ)ポリエトキシエチル]アミノメチルホスホネート、ジエチル-N, N-ビス(2-ヒドロキシプロピル)アミノメチルホスホネート等が挙げられる。

そのうち、好適な例としては、旭電化工業株式会社から「アデカポリオールFC-450」として市販されているジエチル-N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノメチルホスホネートを挙げるができる。

#### 【0042】

上記一般式(4)で表されるホスフィン化合物の好適な例としては、日本化学工業株式会社製「PO-4500」として市販されているn-ブチル-ビス(3-ヒドロキシプロピル)ホスフィンオキシドが挙げられる。

上記一般式(5)で表されるホスフィン酸化合物の好適な例としては、クラリアントジャパン株式会社から「EXOLIT PE 100」として市販されているオキサホスホレン-グリコールエステルが挙げられる。

上記一般式(6)で表されるホスファゼン化合物の好適な例としては、特開平10-259292号公報に記載されている環状ホスファゼン化合物が挙げられる。

#### 【0043】

これらのリン含有ポリオール(A1)のうち、より好ましいものは、一般式(1)または(2)で表されるリン系ポリオール、一般式(3)で表されるアミノホスホネートポリオール、一般式(4)で表されるホスフィン化合物、一般式(5)で表されるホスフィン酸化合物であり、特に好ましいものは、一般式(2)で表されるリン系ポリオールである。また、これらリン含有ポリオール(A1)は数種類を組み合わせ使用してもよい。

#### 【0044】

前記リン含有ポリオール(A1)中のリン含有量は、特に制限はないが、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10~30質量%である。リン含有量が少

なすぎると、難燃効果の向上が不十分となる場合がある。

【0045】

(1) - 2 リン不含ポリオール (A2)

本発明のポリオール化合物 (A) としては、上記リン含有ポリオール (A1) のみを用いてもよいが、これに加えて、一般的なウレタン (メタ) アクリレート化合物の製造に用いられる他のリン不含ポリオール (A2) を併用してもよい。これらリン不含ポリオール (A2) は数種類を組み合わせ使用してもよい。このようなリン不含ポリオールとしては、ポリマーポリオールおよび／またはジヒドロキシ化合物を使用することができる。

【0046】

ポリマーポリオールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオール、多価アルコールと多塩基酸のエステルから得られるポリエステルポリオール、ヘキサメチレンカーボネート、ペンタメチレンカーボネート等に由来の単位を構成単位として含むポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンジオール、ポリブチロラクトンジオール等のポリラクトン系ポリオールが挙げられる。

【0047】

これらのポリマーポリオールは、これらの1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。また、これらのポリマーポリオールとしては、数平均分子量が200～2000であるものを使用すると、硬化膜の可撓性がより優れるため好ましい。また、これらのポリマーポリオールのうち、ポリカーボネートジオールを使用すると、硬化膜の耐熱性が高く、プレッシャークッカー耐性に優れるため好ましい。さらに、ポリマーポリオールの構成単位が、単一の構成単位からのみではなく、複数の構成単位からなるものであると、硬化膜の可撓性がさらに優れるためより好ましい。このような複数の構成単位からなるポリマーポリオールとしては、エチレングリコールおよびプロピレングリコール由来の単位を構成単位として含むポリエーテルポリオール、ヘキサメチレンカーボネートおよびペンタメチレンカーボネート由来の単位を構成単位として含むポリカーボネートポリオール、ポリエステルポリオールなどが挙げられる。

## 【0048】

ジヒドロキシル化合物としては、2つのアルコール性ヒドロキシ基を有する分岐または直鎖状の化合物を使用できる。具体的には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ハイドロキノンなどを使用することができる。より好ましくは炭素数2～10のグリコールから選ばれる少なくとも一種である。更に好ましくは炭素数2～6のグリコールで、具体的にはエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールである。

ジヒドロキシル化合物は、1種または2種以上を組み合わせる用いることができ、ポリマーポリオールとともに使用してもよい。

## 【0049】

本発明のポリオール化合物(A)においては、1個以上のカルボキシル基と2個以上のアルコール性ヒドロキシ基を有するカルボキシル基含有ポリオールを併用するのが、アルカリ現像を可能にする点から好ましい。

## 【0050】

カルボキシル基含有ポリオールを使用する場合は、例えば、ポリマーポリオールでは、該ポリマーポリオール合成時に(無水)トリメリット酸等の3価以上の多塩基酸を共存させ、カルボキシル基が残存するように合成した化合物などを使用することができる。ジヒドロキシル化合物では、ジヒドロキシ脂肪族カルボン酸を使用することが好ましい。このようなジヒドロキシル化合物としては、ジメチロールプロピオン酸およびジメチロールブタン酸からなる群から選ばれる少なくとも一種の分岐または直鎖のジヒドロキシアルカノイックポリカルボン酸が挙げられる。かかるカルボキシル基含有ポリオールを使用することによって、ウレタン(メタ)アクリレート化合物中に容易にカルボキシル基を存在させることができる。

## 【0051】

本発明のポリオール化合物（A）中におけるリン含有ポリオール（A1）の割合は、特に制限はないが、好ましくは該ポリオール化合物（A）全量に対し30～100質量%、より好ましくは40～90質量%である。リン含有ポリオールの割合が少なすぎると、難燃効果の向上が不十分となる場合がある。

## 【0052】

## （2）ポリイソシアネート（B）

本発明で用いられるポリイソシアネートとしては、具体的に2，4-トルエンジイソシアネート、2，6-トルエンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメチレンジイソシアネート、（o，m，またはp）-キシレンジイソシアネート、メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン-1，3-ジメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン-1，4-ジメチレンジイソシアネートおよび1，5-ナフタレンジイソシアネート等のジイソシアネートが挙げられる。これらのポリイソシアネートは1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。また、カルボキシル基を有するポリイソシアネートを使用することもできる。

## 【0053】

## （3）ヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレート（C）

本発明で用いられるヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレート（C）としては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、前記各（メタ）アクリレートのカプロラクトンまたは酸化アルキレン付加物、グリセリンモノ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、グリシジルメタクリレート-アクリル酸付加物、トリメチロールプロパンモノ（メタ）アクリレート、トリメチロールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパン-酸化アルキレン付加物-ジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。なお、「（メタ）アクリレート」は「メタクリレート」および／または「アクリレート」を意味する。

## 【0054】

これらのヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレート（C）は1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。また、これらのうちでは、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートが好ましく、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートがより好ましい。2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートを使用すると、ポリオール化合物としてカルボキシル基含有ポリオールを併用してリン含有ウレタン（メタ）アクリレート化合物を合成する場合に合成がより容易である。

## 【0055】

## (4) リン含有ウレタン（メタ）アクリレート化合物の物性

本発明のリン含有ウレタン（メタ）アクリレート化合物の分子量は特に限定されないが、好ましくは数平均分子量が1000～40000、より好ましくは8000～30000である。ここで、数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算の値である。リン含有ウレタン（メタ）アクリレート化合物の数平均分子量が1000未満では、感光性組成物からなる硬化膜の伸度と強度を損なうことがあり、40000を超えると硬くなり可撓性を低下させるおそれがある。

## 【0056】

なお、本発明のリン含有ウレタン（メタ）アクリレート化合物にポリオール化合物（A）およびポリイソシアナート（B）の少なくとも一方が2種類以上用いられている場合には、繰返し単位は複数の種類を表すが、その複数の単位の規則性は完全ランダム、ブロック、局在等、目的に応じて適宜選ぶことができる。

## 【0057】

ポリオール化合物（A）はそのヒドロキシ基の一部がメルカプト基やアミノ基のような活性水素を有する基であってもよい。ポリイソシアナート（B）はそのイソシアナート基の一部がカルボキシル基などのようにポリオール化合物（A）と反応する基であってもよい。ヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレート（C）はイソシアナート基などのポリオール化合物（A）と反応する基を有していて

もよい。その結果として本発明のリン含有ウレタン（メタ）アクリレート化合物はその構造中にエステル結合やエーテル結合などを有していてもよい。

#### 【0058】

前記リン含有ウレタン（メタ）アクリレート化合物の固形分酸価は、5～150 mg KOH/g が好ましく、さらに好ましくは30～120 mg KOH/g である。固形分酸価が5 mg KOH/g 未満では感光性組成物のアルカリ溶解性が悪くなる場合があり、150 mg KOH/g を超えると硬化膜の耐アルカリ性・電気特性等を悪くする場合がある。なお、固形分酸価は J I S K 0 0 7 0 に従って測定された値である。

#### 【0059】

##### (5) リン含有ウレタン（メタ）アクリレート化合物の製造方法

本発明のリン含有ウレタン（メタ）アクリレート化合物の製造方法は特に限定されず、一般低なウレタン（メタ）アクリレート化合物の種々の製造方法のいずれを採用してもよい。例えば、(1) ポリオール化合物 (A) と、ポリイソシアナート (B) と、ヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレート (C) を一括混合して反応させる方法、(2) ポリオール化合物 (A) とポリイソシアナート (B) を反応させて、1分子あたり1個以上のイソシアナート基を含有するウレタンイソシアナートプレポリマーを製造した後、このウレタンイソシアナートプレポリマーとヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレート (C) を反応させる方法、(3) ヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレート (C) とポリイソシアナート (B) を反応させて、1分子あたり1個以上のイソシアナート基を含有するウレタンイソシアナートプレポリマーを製造した後、このプレポリマーとポリオール化合物とを反応させる方法などで製造することができる。なお、ポリオール化合物 (A) として少なくとも一種はリン含有ポリオール (A1) を用いる必要がある。

#### 【0060】

このうち、特に好ましくは、

##### 工程 (I)

ポリオール化合物 (A) と、ポリイソシアネート (B) とを重付加反応させて両

末端にイソシアネート基を有するウレタンオリゴマー (a) を得る。工程 (I I)

両末端にイソシアネート基を有するウレタンオリゴマー (a) にヒドロキシ基を有する (メタ) アクリレート (C) を付加重合させる。

からなる方法である。ここで用いられるポリオール化合物 (A) は、上述したリン含有ポリオール (A 1) を含むものであり、好ましくはカルボキシル基含有ポリオール、および／または、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリラクトン系ポリオール、ポリエステルポリオールから選択されるポリマーポリオール若しくは炭素数 2 ～ 1 0 のグリコールである。

#### 【0 0 6 1】

上記の製造方法において工程 (I) ではポリオール化合物 (A) 中の水酸基に対するポリイソシアネート (B) 中のイソシアネート基の割合が 1 を超えるモル比で (A) と (B) を反応させて末端イソシアネート酸ジオールプレポリマー (a) を得ることが好ましい。また、工程 (I I) では (a) 中のイソシアネート基に対するヒドロキシ基を有する (メタ) アクリレート (C) 中の水酸基の割合が 1 以上になるモル比で (a) と (C) を反応させてリン含有ウレタン (メタ) アクリレート化合物を得ることが好ましい。

#### 【0 0 6 2】

工程 (I) において、2 種以上の (A) 成分、すなわちリン含有ポリオールとカルボキシル基含有ポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、およびポリカーボネートポリオールからなる群から選択される少なくとも一種を反応させて末端イソシアネート酸ジオールプレポリマー (a) を得る場合、

(A) の各成分と (B) 成分を逐次反応させる方法と、各成分を一括で反応させる方法のどちらでもよい。

#### 【0 0 6 3】

### I I. 感光性組成物

#### (1) ウレタン (メタ) アクリレート化合物

本発明の感光性組成物は、ウレタン (メタ) アクリレート化合物を硬化成分とするものである。

## 【0064】

ウレタン（メタ）アクリレート化合物としては、上記リン含有ウレタン（メタ）アクリレート化合物が必須であるが、ポリオール化合物としてリン原子を骨格中に含まないものを用いたリン不含ウレタン（メタ）アクリレート化合物を併用してもよい。

## 【0065】

リン不含ウレタン（メタ）アクリレート化合物の製造に用いられるリン不含ポリオール（A2）は、上述したリン含有ウレタン（メタ）アクリレート化合物の説明においてリン含有ポリオールと共に使用できるポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ヘキサメチレンカーボネート、ポリカーボネートポリオール、ポリラクトン系ジオール等のポリマーポリオールや、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1，4-ブタンジオール、1，3-ブタンジオール、1，5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1，5-ペンタンジオール、1，6-ヘキサジオール、1，4-シクロヘキサジメタノール、ヒドロキノンなどのジヒドロキシ化合物を用いることができる。

## 【0066】

また、リン不含ポリオール（A2）としてカルボキシル基含有ポリオールを併用すると、アルカリ現像を可能にする点からさらに好ましい。カルボキシル基含有ポリオールとしては、上記リン含有ウレタン（メタ）アクリレート化合物の場合に使用できるもの、例えばポリマーポリオール合成時に多塩基酸を共存させて得られる化合物や、ジメチロールプロピオン酸およびジメチロールブタン酸からなる群から選ばれる少なくとも一種の分岐または直鎖のジヒドロキシアルカノイックポリカルボン酸などが挙げられる。その他、ポリイソシアネートやヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレートは、リン含有ウレタン（メタ）アクリレート化合物の製造の場合に使用できるものを使用することができる。

## 【0067】

本発明の感光性組成物におけるリン不含ウレタン（メタ）アクリレート化合物の配合割合は、感光性組成物全体のリン含有量に応じて適宜決めることができる。



。感光性組成物全量中のリン含有ウレタン（メタ）アクリレート化合物は、好ましくは10～90質量%、より好ましくは30～70質量%、さらに好ましくは40～60質量%の範囲とするのがよい。この範囲内であれば、十分な難燃効果を維持することができる。

## 【0068】

このように、ウレタン（メタ）アクリレート化合物全量に対するリン不含ウレタン（メタ）アクリレート化合物の割合はリン含有量によっても異なり、特に限定されるものではないが、該ウレタン（メタ）アクリレート化合物全量に対し、0～70質量%であることが好ましい。すなわち、リン不含ウレタン（メタ）アクリレート化合物は配合しても配合しなくてもよい。この割合は、より好ましくは10～50質量%である。

## 【0069】

リン含有ウレタン（メタ）アクリレート化合物の固形分酸価は、5～150 mg KOHの範囲が好ましい。また、ウレタン（メタ）アクリレート化合物全体の固形分酸価も、5～150 mg KOHの範囲が好ましい。なお、固形分酸価は高くすれば現像性は改善されるものの、可撓性が低下する傾向があり、低くすれば可撓性は高くなるものの、現像性が低下し現像残りが生じやすくなる傾向がある。その場合、少なくとも2種類の固形分酸価が異なるウレタン（メタ）アクリレート化合物を組み合わせて使用することで、優れた可撓性を有しかつ良好な現像性を有する感光性組成物を容易に得ることができる場合がある。

## 【0070】

とりわけ、固形分酸価が5 mg KOH/g以上、60 mg KOH/g未満のウレタン（メタ）アクリレート化合物（以下、「ウレタン（メタ）アクリレート化合物（Ua）」とする）と、固形分酸価が60 mg KOH/g以上、150 mg KOH/g以下のウレタン（メタ）アクリレート化合物（以下、「ウレタン（メタ）アクリレート化合物（Ub）」とする）をそれぞれ少なくとも1種以上選んで組み合わせることが好ましい。

## 【0071】

また、組み合わせて使用する場合の使用割合は、ウレタン（メタ）アクリレート化合物全量（100質量部）中、ウレタン（メタ）アクリレート化合物（U a）：ウレタン（メタ）アクリレート化合物（U b）＝40～90：60～10の質量比であることが好ましく、さらには、ウレタン（メタ）アクリレート化合物（U a）：ウレタン（メタ）アクリレート化合物（U b）＝50～80：50～20の質量比であることがより好ましい。

#### 【0072】

#### （2）その他の成分

##### ①光重合性モノマー

感光性組成物中の光硬化成分には、ウレタン（メタ）アクリレート化合物以外にエチレン性不飽和基を有する化合物（光重合性モノマー）を含めることができる。これは、感光性組成物の粘度を調整したり、感光性組成物を硬化物としたときの耐熱性、可撓性などの物性を調整する目的で使用されるものである。好ましくは（メタ）アクリル酸エステルを使用する。

#### 【0073】

具体的には、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、sec-ブチル（メタ）アクリレート、tert-ブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート等のアルキル（メタ）アクリレート；シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ボルニル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート等の脂環式（メタ）アクリレート；

#### 【0074】

ベンジル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、フェニルカルビトール（メタ）アクリレート、ノニルフェニル（メタ）アクリレート、ノニルフェニルカルビトール（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシ（メタ）アクリ

レート等の芳香族（メタ）アクリレート；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート、グリセロール（メタ）アクリレート、フェノキシヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、またはグリセロールジ（メタ）アクリレート等のヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレート；

## 【0075】

2-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、2-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、2-tert-ブチルアミノエチル（メタ）アクリレート等のアミノ基を有する（メタ）アクリレート；メタクリロキシエチルフォスフェート、ビス・メタクリロキシエチルフォスフェート、メタクリロオキシエチルフェニールアシッドホスフェート（フェニールP）等のリン原子を有するメタクリレート；エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレンジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1,3-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、ビス・グリシジル（メタ）アクリレート等のジアクリレート；

## 【0076】

トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等のポリアクリレート；ビスフェノールSのエチレンオキシド4モル変性ジアクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキシド4モル変性ジアクリレート、脂肪酸変性ペンタエリスリトールジアクリレート、トリメチロールプロパンのプロピレンオキシド3モル変性トリアクリレート、トリメチロールプロパンのプロピレンオキシド6モル変性トリアクリレート等の変性ポリオールポリアクリレート；

## 【0077】

ビス（アクリロイルオキシエチル）モノヒドロキシエチルイソシアヌレート、トリス（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、 $\epsilon$ -カプロラクトン変性トリス（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート等のイソシアヌル酸骨格を有するポリアクリレート； $\alpha$ ， $\omega$ -ジアクリロイル（ビスエチレングリコール）フタレート、 $\alpha$ ， $\omega$ -テトラアクリロイル（ビストリメチロールプロパン）-テトラヒドロフタレート等のポリエステルアクリレート；グリシジル（メタ）アクリレート；アリル（メタ）アクリレート； $\omega$ -ヒドロキシヘキサノイルオキシエチル（メタ）アクリレート；ポリカプロラクトン（メタ）アクリレート；（メタ）アクリロイルオキシエチルフタレート；（メタ）アクリロイルオキシエチルサクシネート；2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート；フェノキシエチルアクリレート等が挙げられる。

## 【0078】

また、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルミアミド、N-ビニルアセトアミド等のN-ビニル化合物、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート等もエチレン性不飽和基を有する化合物として好適に用いることができる。

## 【0079】

これらのうち好ましいものとしては、ヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレートおよびウレタンアクリレートであり、ヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレートとしては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ウレタンアクリレートが挙げられる。また、耐熱性が高くなることから、エチレン性不飽和基を3個以上有するペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等のポリアクリレートがより好ましい。

## 【0080】

ウレタン（メタ）アクリレート化合物（E a）とエチレン性不飽和基を有する化合物（E b）との配合比は、質量比で（E a）：（E b）＝95：5～50：

50、好ましくは90:10~60:40、さらに好ましくは85:15~70:30である。(E.a)成分の配合量が95質量%を超えると、感光性組成物からなる硬化膜のはんだ耐熱性が低下することがあり、(E.a)成分の配合量が50質量%未満になると感光性組成物のアルカリ可溶性が低下する傾向にある。

【0081】

## ②光重合開始剤

本発明に用いられる光重合開始剤としては、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾインアルキルエーテル類、4-フェノキシジクロロアセトフェノン、2-ヒドロキシー-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、1-ヒドロキシーシクロヘキシル-フェニルケトン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、2,2-ジエトキシ-1,2-ジフェニルエタンオン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパンオン-1、4-tert-ブチル-ジクロロアセトフェノン、4-tert-ブチル-トリクロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム等のアセトフェノン類、チオキサンテン、2-クロルチオキサンテン、2-メチルチオキサンテン、2,4-ジメチルチオキサンテン等のチオキサンテン類、エチルアントラキノン、ブチルアントラキノン等のアルキルアントラキノン類、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド等のアシルホスフィンオキサイド類などを挙げることができる。これらは単独、あるいは2種以上の混合物として用いることができる。

【0082】

また、2, 2, 2-トリクロロ- [1-4' - (1, 1-ジメチルエチル) フェニル] エタノン、2, 2-ジクロロ-1-4' - (フェノキシフェニル) エタノン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -トリブロモメチルフェニルスルホン、2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル) トリアジン、2, 4-トリクロロメチル- (4' -メトキシフェニル) -6-トリアジン、2, 4-トリクロロメチル- (4' -メトキシスチリル) -6-トリアジン、2, 4-トリクロロメチル- (ピプロニル) -6-トリアジン、2, 4-トリクロロメチル- (4' -メトキシナフチル) -6-トリアジン、2 [2' (5'' -メチルフリル) エチリデン] -4, 6-ビス(トリクロロメチル) -s-トリアジシン、2 (2' -フリルエチリデン) -4, 6-ビス(トリクロロメチル) -s-トリアジシン等の光酸発生剤を用いてもよい。

さらに必要に応じて光増感剤を併用することができる。

#### 【0083】

これらの光重合開始剤のうちベンゾフェノン類、アセトフェノン類、アシルホスフィンオキサイド類が好ましく。具体的には、4, 4' -ビス(ジエチルアミノ) ベンゾフェノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル) -ブタノン-1、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイドなどが挙げられる。

#### 【0084】

これらの光重合開始剤の配合量は、ウレタン(メタ) アクリレート化合物、エチレン性不飽和基を有する化合物(光重合性モノマー) および後述の光重合性オリゴマーとからなる光硬化成分の合計100質量部に対して、0.1質量部~20質量部が好ましく、0.2質量部~10質量部がより好ましい。光重合開始剤の配合量が0.1質量部未満であると硬化が不十分な場合がある。

#### 【0085】

#### ③難燃性付与成分

本発明の感光性組成物には、必要に応じて種々の難燃性付与成分、例えば臭素化エポキシ化合物等のハロゲン化合物系難燃剤、水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウム等の金属水酸化物、リン酸エステル化合物やポリリン酸アンモニウム等

のリン系難燃剤、三酸化アンチモン等の難燃助剤等を配合することができる。

本発明においては、リン含有ウレタン（メタ）アクリレート化合物を硬化成分として使用することにより、格段に難燃効果を向上させることができるため、かかる難燃性付与成分を使用しなくてもよいが、これらを併用することにより、さらに高い難燃性を達成することができる。その場合、従来よりはるかに少ない配合量で高い難燃性を維持できるため、脱ハロゲン化、脱アンチモン化の目的も達成できる。

【0086】

#### ④熱硬化性樹脂

本発明においては、必要に応じて熱硬化性樹脂を熱硬化成分として感光性組成物に含有させることができる。かかる熱硬化性樹脂としてはそれ自身が熱によって硬化するものや、カルボキシル基を有するウレタン（メタ）アクリレート化合物のカルボキシル基等と熱により反応するものでもよい。これらの熱硬化性樹脂は、1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。これらのうち好ましいものはエポキシ樹脂である。

【0087】

エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、N-グリシジル型エポキシ樹脂、ビスフェノールAのノボラック型エポキシ樹脂、キレート型エポキシ樹脂、グリオキザール型エポキシ樹脂、アミノ基含有エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンフェノリック型エポキシ樹脂、シリコーン変性エポキシ樹脂、ε-カプロラクトン変性エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ジグリシジルフタレート樹脂、ヘテロサイクリックエポキシ樹脂、ビキシレノール型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂およびテトラグリシジルキシレノイルエタン樹脂などの一分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物が挙げられる。硬化物の耐熱性が高いものが得られるという点で、ビフェニル型エポキシ樹脂、ヘテロサイクリックエポキシ樹脂がより好ましい。

## 【0088】

本発明の感光性組成物において熱硬化性樹脂を併用する場合、その配合量は、光硬化成分の合計100質量部に対して10～150質量部が好ましく、より好ましくは10～50質量部である。

また、前記熱硬化性樹脂の感光性組成物全量に対する割合としては、好ましくは5～40質量%である。

熱硬化性樹脂の配合量が少なすぎると、感光性組成物からなる硬化膜のはんだ耐熱性が不十分となる場合がある。一方、多すぎると、硬化膜の収縮量が多くなり、硬化膜をFPC基板の絶縁保護被膜に用いると、そり変形（カール）が増大する傾向がある。

## 【0089】

本発明において熱硬化性樹脂を併用するときは、必要に応じて熱硬化性樹脂を熱硬化させる作用を示す熱重合触媒を用いることができる。具体的には、アミン類、該アミン類の塩化物等のアミン塩類や第四級アンモニウム塩類、環状脂肪族酸無水物、脂肪族酸無水物、芳香族酸無水物等の酸無水物類、ポリアミド類、イミダゾール類、トリアジン化合物等の窒素含有複素環化合物類、有機金属化合物等を使用することができる。これらは1種または2種以上を組み合わせ用いることができる。

## 【0090】

熱重合触媒の使用量は、熱硬化性樹脂100質量部に対して0.5～20質量部、好ましくは1～10質量部である。熱重合触媒の使用量が0.5質量部より少ないと硬化反応が十分に進まず、耐熱性が低下する。また、長時間、高温での硬化が必要となるため、作業効率低下の原因となることがある。20質量部以上になると、感光性組成物中のカルボキシル基と反応し、ゲル化が起こりやすくなり、保存安定性の低下などの問題を生じることがある。

## 【0091】

## ⑤その他

本発明の感光性組成物は、他の光重合性オリゴマーを含んでいてもよい。

かかる光重合性オリゴマーとしては、エポキシ系アクリレート、ウレタン系ア



クリレート、エステル系アクリレート、アクリル系アクリレート、シリコン系アクリレート、不飽和ポリエステル、脂環エポキシ系化合物、グリシジルエーテル系化合物、ビニルエーテル系化合物、オキセタン系化合物等が挙げられる。また、その含有量は特に制限されないが、好ましくは、感光性組成物全量に対し5～30質量%程度である。

#### 【0092】

また、感光性組成物を膜として成形するときには、粘度調節などのために必要に応じて有機溶媒を添加して使用してもよい。このようにして粘度を調節することによって、ローラーコート、スピンコート、スクリーンコート、カーテンコートなどで対象物上に塗布したり、印刷したりしやすくなる。

#### 【0093】

有機溶媒としては、エチルメチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒；アセト酢酸エチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；ブタノール、ベンジルアルコール等のアルコール系溶媒；カルピトールアセテート、メチルセロソルブアセテート等のセロソルブ系、カルピトール系およびそれらのエステル、エーテル誘導体の溶媒；N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒；ジメチルスルホキシド；フェノール、クレゾール等のフェノール系溶媒；ニトロ化合物系溶媒；トルエン、キシレン、ヘキサメチルベンゼン、クメン芳香族系溶媒；テトラリン、デカリン、ジペンテン等の炭化水素からなる芳香族系および脂環族系等の溶媒等が挙げられる。1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。

#### 【0094】

有機溶媒の使用量は、感光性組成物の粘度が500～500，000 mPa・s [B型粘度計(Brookfield Viscometer)にて25℃で測定] になるよう調節するのが好ましい。更に好ましくは1，000～500，000 mPa・sである。このような粘度であると対象物への塗布や印刷により適し、使用しやすくなる。また、このような粘度とするために好ましい有機溶媒の使用量は、有機溶媒以外の固形分の1.5質量倍以下である。1.5質量倍を超えると固形分濃度が低

くなり、この感光性組成物を基板などに印刷する場合、一回の印刷で十分な膜厚が得られず、多数回の印刷が必要になる場合がある。

#### 【0095】

また、このような感光性組成物にさらに着色剤を加えて、インクとして使用することもできる。着色剤としては、フタロシアニン・ブルー、フタロシアニン・グリーン、アイオジン・グリーン、ジスアゾイエロー、クリスタルバイオレット、酸化チタン、カーボンブラック、ナフタレンブラックが挙げられる。インクとして使用する場合も、その粘度は500～500,000 mPa・s [B型粘度計 (Brookfield Viscometer) にて25℃で測定] であることが好ましい。

#### 【0096】

本発明の感光性組成物には、流動性の調整のため、さらに流動調整剤を添加することができる。流動性調整剤は、例えば、感光性組成物をローラーコート、スピンコート、スクリーンコート、カーテンコートなどで対象物に塗布する場合などに、感光性組成物の流動性を適宜調節するものである。流動調整剤としては、例えば、無機および有機充填剤、ワックス、界面活性剤等が挙げられる。

#### 【0097】

無機充填剤の具体例としては、タルク、硫酸バリウム、チタン酸バリウム、シリカ、アルミナ、珪酸塩化合物、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム等が挙げられる。有機充填剤の具体例としては、シリコン樹脂、シリコンゴム、弗素樹脂等が挙げられる。ワックスの具体例としては、ポリアミドワックス、酸化ポリエチレンワックス等が挙げられる。界面活性剤の具体例としては、シリコンオイル、高級脂肪酸エステル、アミド等が挙げられる。これらの流動性調整剤は、1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。また、これらのうちでは、無機充填剤を使用すると、感光性組成物の流動性だけでなく、密着性、硬度などの特性も改良できるため好ましい。

#### 【0098】

また、感光性組成物には必要に応じて、熱重合禁止剤、増粘剤、消泡剤、レベリング剤、密着性付与剤等の添加剤を添加することができる。

#### 【0099】

熱重合禁止剤としては、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、*tert*-ブチルカテコール、ピロガロール、フェノチアジン等が挙げられる。

#### 【0100】

増粘剤としては、ヘクトライト、モンモリロナイト、サポナイト、バイデライト、ステイブンスイト、四珪素マイカ、テニオライト等の層状珪酸塩およびそれらを有機カチオン処理した層間化合物、シリカおよび有機化シリカ等が挙げられる。

#### 【0101】

消泡剤は、印刷、塗工時および硬化時に生じる泡を消すために用いられ、具体的には、アクリル系、シリコン系等の界面活性剤が挙げられる。

レベリング剤は、印刷、塗工時に生じる皮膜表面の凹凸を失くすために用いられ、具体的には、アクリル系、シリコン系等の界面活性剤が挙げられる。密着性付与剤としては、イミダゾール系、チアゾール系、トリアゾール系、シランカップリング剤等が挙げられる。

また、他の添加剤として、例えば保存安定性のために紫外線防止剤、可塑剤などを、本発明の主旨を損ねない範囲で添加することができる。

#### 【0102】

##### (3) 感光性組成物の製造方法

本発明の感光性組成物は、上記の各成分を通常の方法で混合することによって製造することができる。混合の方法には特に制限はなく、一部の成分を混合してから残りの成分を混合してもよく、または、すべての成分を一括で混合してもよい。

#### 【0103】

具体的には、上記した各成分を混合した後、溶融混練することが好ましく、たとえばバンバリーミキサー、ニーダー、ロール、ピーズミル、単軸もしくは二軸の押出機およびコニーダーなどの公知の混練方法を用いて溶融混練することにより製造される。溶融温度としては60～130℃の範囲が好ましい。

#### 【0104】

#### (4) 感光性組成物の硬化物および用途

本発明の感光性組成物は、各種インキ、塗料コーティング剤、接着剤等として用いることができる。特に、基板上などに適当な厚みで塗布し、熱処理して乾燥し、その後、露光、現像、熱硬化して硬化させることにより、硬化物とすることができる。

##### 【0105】

本発明の感光性組成物は、様々な用途に使用できるが、特に、光感度、アルカリ現像性に優れ、かつ、硬化させて薄膜とした場合の基板との密着性、絶縁性、耐熱性、そり変形性、可撓性、外観にも優れるため、プリント配線基板の絶縁保護被膜としての使用に適している。

##### 【0106】

絶縁保護被膜を形成する場合には、感光性組成物やインクを回路が形成された基板上に $10\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ の厚みで塗布した後、 $60^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で、 $5\sim 30$ 分間程度で熱処理して乾燥し、 $5\sim 70\mu\text{m}$ の厚みとした後、所望の露光パターンが施されたネガマスクを介して露光し、未露光部分を現像液で除去して現像し、 $100^{\circ}\text{C}\sim 180^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で、 $20\sim 60$ 分間程度熱硬化して硬化させる方法が挙げられる。この感光性組成物は、難燃性のみならず、硬化物とした場合の可撓性にとりわけ優れ、柔軟性に優れるため、FPC基板の絶縁保護被膜に用いるのに特に適していて、カールが少なく、取扱い性にも優れたFPC基板とすることができる。

また、例えば、多層プリント配線基板の層間の絶縁樹脂層として使用してもよい。

##### 【0107】

露光に用いられる活性光は、公知の活性光源、例えば、カーボンアーク、水銀蒸気アーク、キセノンアーク等から発生する活性光が用いられる。感光層に含まれる光重合開始剤の感受性は、通常、紫外線領域において最大であるので、その場合は活性光源は紫外線を有効に放射するものが好ましい。もちろん、光重合開始剤が可視光線に感受するもの、例えば、9, 10-フェナンスレンキノン等である場合には、活性光としては可視光が用いられ、その光源としては前記活性光

源以外に写真用フラッド電球、太陽ランプなども用いられる。

また、現像液には、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、リン酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア、アミン類などのアルカリ水溶液を使用することができる。

#### 【0108】

また、本発明の感光性組成物は、感光性ドライフィルムの感光層に使用することもできる。感光性ドライフィルムは、重合体フィルムなどからなる支持体上に、感光性組成物からなる感光層を有するものである。感光層の厚みは10～70  $\mu\text{m}$ が好ましい。

#### 【0109】

支持体に使用される重合体フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフレート、脂肪族ポリエステル等のポリエステル樹脂、ポリプロピレン、低密度ポリエチレン等のポリオレフィン樹脂からなるフィルム等を例示でき、これらのうち、ポリエステルおよび低密度ポリエチレンからなるフィルムが好ましい。また、これらの重合体フィルムは、後に感光層から除去する必要があるため、感光層から容易に除去可能であることが好ましい。これらの重合体フィルムの厚さは、通常5～100  $\mu\text{m}$ 、好ましくは10～30  $\mu\text{m}$ である。

#### 【0110】

感光性ドライフィルムは、感光性組成物を支持体上に塗布し乾燥する感光層形成工程により製造できる。また、形成された感光層上に、カバーフィルムを設けることにより、支持体、感光層、カバーフィルムが順次積層され、感光層の両面にフィルムを有する感光性ドライフィルムを製造することもできる。

#### 【0111】

感光性ドライフィルムを使用して、プリント配線基板に絶縁保護被膜を形成するためには、まず、感光性ドライフィルムの感光層と基板とを貼合する貼合工程を行う。ここで、カバーフィルムが設けられている感光性ドライフィルムを使用する場合には、カバーフィルムを剥がして感光層を露出させてから基板に接触させる。そして、感光層と基板とを加圧ローラなどで40～120℃程度で熱圧着して、基板上に感光層を積層する。

## 【0112】

そして、感光層を所望の露光パターンが施されたネガマスクを介して露光する露光工程と、感光層から支持体を剥離する工程と、現像液で未露光部分を除去し現像する現像工程と、感光層を熱硬化させる熱硬化工程を行うことによって、基板の表面に絶縁保護被膜が設けられたプリント配線基板を製造することができる。また、このような感光性ドライフィルムを使用して、多層プリント配線基板の層間に絶縁樹脂層を形成してもよい。

なお、露光に用いられる活性光および現像液には、上述したものを同様に使用できる。

## 【0113】

上述したような種々の用途において、本発明の感光性組成物は、優れたフィルム成形性と透明性とを有し、且つ高い難燃効果も期待できる。しかも、他の難燃性付与成分と組み合わせることにより、更にいっそう優れた難燃性を発揮しうる。その一方で、外観が美しく高い可撓性が保たれ、また光感度や現像性に優れ、さらに耐熱性、電気絶縁性、配線基板に対する密着性などの性能をも満足する硬化膜を形成することができる。そして、この硬化膜は、特に、透明性、難燃性、可撓性、電気絶縁性、外観に優れる。よって、FPC基板のような薄い配線基板に使用した場合でも、カールが生じず、電氣的性能や取り扱い性にも優れた可撓性の良好な絶縁保護被膜を形成することができる。

## 【0114】

## 【実施例】

以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例にのみ限定されるものではない。

## 【0115】

## 【実施例1】

攪拌装置、温度計、コンデンサーを備えた反応容器に、リン含有ポリマーポリオールとしてEXOLIT（登録商標）OP550（クラリアント社製、分子量750）、225g（=0.3mol）、カルボキシル基を有するジヒドロキシル化合物としてジメチロールプロピオン酸40.2g（=0.3mol）、およ

び有機ジイソシアネート化合物としてイソホロンジイソシアネート 155.4 g (=0.7 mol) を投入した。攪拌しながら 60℃まで加熱して停止し、ジブチルスズジラウリレート 0.15 g を添加した。反応容器内の温度が低下し始めたら再度加熱して 70℃にし、70～80℃に保ちながら攪拌を続け残存 NCO の濃度が理論値になったところで反応を停止させウレタンオリゴマーを合成した。さらに p-メトキシフェノールおよびジ-tert-ブチルーヒドロキシトルエンを各々 0.1 g ずつ反応容器に導入してから、ヒドロキシ基含有アクリル酸エステルとして 2-ヒドロキシエチルアクリレート 24.0 g (=0.21 mol) を加え、反応を再開した。赤外線吸収スペクトルでイソシアネート基の吸収スペクトル ( $2280\text{ cm}^{-1}$ ) が消失したことを確認して反応を終了し、粘稠液体のリン含有ウレタンアクリレート 1 を得た。合成溶媒としてはメチルエチルケトンを使用した。

## 【0116】

得られたリン含有ウレタンアクリレートの加熱残分は 50 質量%、数平均分子量は 9,000、固形分酸価は  $40\text{ mg KOH/g}$  であった。このウレタンアクリレート 100 質量部に光重合性モノマーとしてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート M400 (東亜合成株式会社製) 8 質量部、光重合開始剤として、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド TPO (BASF 社製) 2 質量部、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン イルガキュア (登録商標) 651 (チバ・スペシャリティー・ケミカルズ株式会社製) 2 質量部をメチルエチルケトンの 50 質量%溶液として添加した後、ハイブリッドミキサー HM-500 (キーエンス製) にて 3 分攪拌、2 分脱泡攪拌して感光性組成物 1 を得た。

## 【0117】

## 【実施例 2】

実施例 1 で使用のリン含有ポリマーポリオール EXOLIT (登録商標) OP550 (クラリアント社製、分子量 750) 75 g (=0.1 mol)、カルボキシル基含有ジヒドロキシル化合物のジメチロールプロピオン酸 93.8 g (=0.7 mol)、ポリイソシアネートとしてイソホロンジイソシアネート 199

8 g (= 0.9 mol) およびヒドロキシ基を有する(メタ)アクリレートとして2-ヒドロキシエチルアクリレート24.0 g (= 0.21 mol)を各々使用した以外は実施例1と同様にしてリン含有ウレタンアクリレート2を合成した。得られたウレタンアクリレートの加熱残分は40質量%、数平均分子量は14,000、酸価は96 mg KOH/gであった。次にこのリン含有ウレタンアクリレート2を使用し、実施例1と同様にして感光性組成物2を得た。

【0118】

#### 【実施例3】

実施例1に記載のリン含有ポリマーポリオールをアデカポリオールFC-450(旭電化製、分子量254)76.2 g (= 0.3 mol)に変えた以外は全て実施例1と同様にしてリン含有ウレタンアクリレート3を合成した。得られたウレタンアクリレートの加熱残分は50質量%、数平均分子量は11,000、酸価は60 mg KOH/gであった。次にこのリン含有ウレタンアクリレート3を使用し、実施例1と同様にして感光性組成物3を得た。

【0119】

#### 【実施例4】

実施例1に記載のリン含有ポリマーポリオールをn-ブチルビス(3-ヒドロキシプロピル)ホスフィンオキサイド PO-4500(日本化学工業製、分子量222)66.6 g (= 0.3 mol)に変えた以外は全て実施例1と同様にしてリン含有ウレタンアクリレート4を合成した。得られたウレタンアクリレートの加熱残分は50質量%、数平均分子量は8,000、酸価は50 mg KOH/gであった。次にこのリン含有ウレタンアクリレート4を使用し、実施例1と同様にして感光性組成物4を得た。

【0120】

#### 【実施例5】

実施例1におけるリン含有ポリマーポリオール成分をリン含有ポリマーポリオールEXOLIT(登録商標)OP550(クラリアント社製、分子量750)、225 g (= 0.3 mol)、とポリテトラメチレンジオールPTG-850SN(保土ヶ谷化学工業社製、分子量850)85 g (= 0.1 mol)とし、



カルボキシル基含有ジヒドロキシル化合物としてジメチロールプロピオン酸 40.2 g (=0.3 mol)、ポリイソシアナートとしてイソホロンジイソシアナート 177.6 g (=0.8 mol) およびヒドロキシ基を有する(メタ)アクリレートとして2-ヒドロキシエチルアクリレート 24.0 g (=0.21 mol) を各々使用して実施例1と同様にリン含有ウレタンアクリレート5を合成した。得られたウレタンアクリレートの加熱残分は50質量%、数平均分子量は10,000、酸価は36 mg KOH/gであった。次にこのリン含有ウレタンアクリレート5を使用し、実施例1と同様にして感光性組成物5を得た。

## 【0121】

## 【比較例1】

ポリマーポリオールとしてポリカプロラクトンジオール(ダイセル化学工業社製 PLACCEL (登録商標) 210、分子量1000) 300 g (=0.3 mol)、カルボキシル基を有するジヒドロキシル化合物としてジメチロールプロピオン酸 40.2 g (=0.3 mol)、ポリイソシアナートとしてイソホロンジイソシアナート 155.4 g (=0.7 mol) およびヒドロキシ基を有する(メタ)アクリレートとして2-ヒドロキシエチルアクリレート 24.0 g (=0.21 mol) を各々使用した以外は全て実施例1と同様にしてリン不含ウレタンアクリレートC1を合成した。得られたウレタンアクリレートの加熱残分は50質量%、数平均分子量は2,3000、固形分酸価は46 mg KOH/gであった。次にこのリン不含ウレタンアクリレートC1を使用し、実施例1と同様にして感光性組成物C1を得た。

## 【0122】

## 【比較例2】

ポリマーポリオールとしてポリカプロラクトンジオール(ダイセル化学工業社製 PLACCEL (登録商標) 210、分子量1000) 100 g (=0.1 mol)、カルボキシル基を有するジヒドロキシル化合物としてジメチロールプロピオン酸 93.8 g (=0.7 mol)、ポリイソシアナートとしてイソホロンジイソシアナート 199.8 g (=0.9 mol) およびヒドロキシ基を有する(メタ)アクリレートとして2-ヒドロキシエチルアクリレート 24.0 g (=0.21 mol) を各々使用した以外は全て実施例1と同様にしてリン不含ウレタンアクリレートC1を合成した。得られたウレタンアクリレートの加熱残分は50質量%、数平均分子量は2,3000、固形分酸価は46 mg KOH/gであった。次にこのリン不含ウレタンアクリレートC1を使用し、実施例1と同様にして感光性組成物C1を得た。

$=0.21\text{mol}$ ) を各々使用した以外は全て比較例1と同様にしてリン不含ウレタンアクリレートC2を合成した。得られたウレタンアクリレートの加熱残分は40質量%、数平均分子量は2,0000、固形分酸価は $98\text{mg KOH/g}$ であった。次にこのリン不含ウレタンアクリレートC2を使用し、実施例1と同様にして感光性組成物C2を得た。

## 【0123】

## ＜試験片の作製＞

実施例1～5、比較例1～2で得た感光性組成物を用いて物性評価用の試験片を作製した。実施例1～5、比較例1～2で得た感光性組成物をそれぞれ $75\mu\text{m}$ ポリイミドフィルム〔カプトン（登録商標）300H、東レ・デュポン株式会社製〕にドクターブレードにて塗工した。塗工面を $70^{\circ}\text{C}$ 、30分で乾燥して、厚さ $40\mu\text{m}$ の感光組成物層を設け試験片を作成した。なお、酸素指数評価用試料は、ポリイミドフィルムの両面に厚さ $40\mu\text{m}$ の感光層を設けた。

## 【0124】

## ＜試験片の露光、現像、熱硬化＞

酸素指数測定用試験片は両面にメタルハライドランプを有する露光機〔オーク（株）製〕HMW-680GWを用いて $1000\text{mJ/cm}^2$ で露光した。

光感度、現像性の評価用試験片（片面塗工）にはネガパターンとして日立化成（株）製 21段ステップタブレットを用いてメタルハライドランプを有する露光機〔オーク（株）製〕HMW-680GWを用いて $1000\text{mJ/cm}^2$ で露光した。その後、 $30^{\circ}\text{C}$ の1質量%炭酸ナトリウム水溶液でスプレー圧 $2\text{kg/cm}^2$ の条件で1分間洗浄して未露光部分を除去し現像後、 $60^{\circ}\text{C}$ 、20分間乾燥した。

## 【0125】

## ＜物性評価＞

物性評価は以下のようにして実施した。結果を表1に示す。

## 【0126】

## 〔評価項目〕

## ・酸素指数

J I S K 7 2 0 1 に準じて測定した。酸素指数が高いほど難燃性が良好となる。

## ・光感度

ネガパターンとして日立化成（株）製 21 段ステップタブレットを試料上に重ね、 $1000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  で露光した。次に、 $30^\circ\text{C}$  の 1 質量％炭酸ナトリウム水溶液を 1 分間現像して未露光部分を除去し現像後して、ポリイミド積層板上に形成された光硬化膜のステップタブレットの段数を測定することにより、硬化性難燃組成物の光感度を評価した。光感度は、ステップタブレットの段数で示され、このステップタブレットの段数が高いほど、光感度が高いことを示す。

【0127】

## ・現像性

光感度評価時において、現像時に 1 質量％炭酸ナトリウム水溶液を現像液として用いて温度  $30^\circ\text{C}$ 、スプレー圧  $2 \text{ kg} / \text{cm}^2$  の条件で 1 分間現像させた後のポリイミド層板上の状態を目視判定した。表 1 中の略号は以下を示す。

○：現像できたもの

△：現像残りが若干あり

×：現像残りがある

【0128】

【表 1】

感光性組成物	酸素指数	光感度	現像性
実施例 1	24.5	8	○
実施例 2	23.0	7	◎
実施例 3	25.5	8	○
実施例 4	25.5	7	○
実施例 5	23.0	8	○
比較例 1	19.5	8	○
比較例 2	19.0	7	◎

【0129】

## 【発明の効果】

本発明の感光性組成物は、高い難燃性を有するリン含有ウレタン（メタ）アクリレート化合物を光硬化成分として用いており、光感度、現像性、可撓性等の諸特性に加え、難燃性に優れたものである。よって、各種インキ、塗料コーティング剤、接着剤等として有用であり、特にFPC用カバーレイ、ソルダーレジスト等の形成に好適に用いることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 プリント配線基板のレジスト等に使用可能な高い難燃性を有するウレタン（メタ）アクリレート化合物、および光感度、現像性、可撓性等の諸特性に加え、難燃性に優れた感光性組成物を提供すること。

【解決手段】 ホスフィン化合物などのリン原子を有する基を含むポリオール、ポリイソシアネート、ヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレートを反応して得られるリン含有ウレタン（メタ）アクリレート化合物。該リン含有ウレタン（メタ）アクリレート化合物、光重合性モノマー等からなる感光性組成物。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号

特願 2002-010932

受付番号

50200065225

書類名

特許願

担当官

第一担当上席

0090

作成日

平成14年 1月22日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成14年 1月21日

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002004]

1. 変更年月日	1990年 8月27日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区芝大門1丁目13番9号
氏 名	昭和電工株式会社